

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤②

Deutsche Kl.: 39 b5, 41/02
39 b5, 51/56
39 b5, 51/58

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 341 895

Aktenzeichen: P 23 41 895.3
Anmeldetag: 18. August 1973
Offenlegungstag: 28. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

③①

Unionspriorität

③②

Datum:

19. August 1972

7. September 1972

27. September 1972

③③

Land:

Japan

③①

Aktenzeichen:

83118-72

89853-72

97558-72

⑤④

Bezeichnung:

Polymermischungen mit verringerter Gelbildung

⑥①

Zusatz zu:

—

⑥②

Ausscheidung aus:

—

⑦①

Anmelder:

Toyo Boseki K.K., Osaka (Japan)

Vertreter gem. §16 PatG:

Kreisler, A.v., Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.;
Fues, J. F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;
Keller, C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 5000 Köln

⑦②

Als Erfinder benannt:

Furukawa, Kaoru; Tsukamoto, Chiaki; Nagai, Hiroshi;
Otsu, Shiga (Japan)

DT 2341895

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH DIPL.-ING. SELTING

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 17.8.73
AvK/Ax

Toyo Boseki Kabushiki Kaisha, 8, Dojimahamadouri 2-chome,
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu (Japan).

Polymermischungen mit verringerter Gelbildung

Die Erfindung betrifft Mischungen auf Basis von Polyamiden mit erheblich verringerter Gelbildung im geschmolzenen Zustand, insbesondere Mischungen auf Basis von Polyamiden des Diamin-Dicarbonsäuretyps mit verhinderter Gelbildung durch thermischen Abbau.

Polyamide, insbesondere vom Diamin-Dicarbonsäuretyp, z.B. Polyhexamethylenadipinsäureamid und Polyxylylenadipinsäureamid, haben im geschmolzenen Zustand schlechte thermische Stabilität. Wenn sie lange Zeit bei hoher Temperatur gehalten werden, gehen sie selbst in einem sauerstofffreien System in eine nichtschmelzbare Substanz mit dreidimensionaler Netzstruktur über. Die Anwesenheit einer solchen Substanz in einem normalen Polymerisat selbst in geringster Menge übt bekanntlich nachteilige Einflüsse auf den glatten Betrieb der großtechnischen Produktion, z.B. Polymerisation, Spinnen, Verstrecken und Formgebung, aus. Die wirksame Verhinderung dieser Gelbildung von geschmolzenen Polyamiden ist daher sehr erwünscht, und zahlreiche Versuche zur Lösung des Problems wurden bereits gemacht. Bei vielen dieser Ver-

2341895

suche handelt es sich jedoch nur um Methoden zur Verhinderung der thermischen Oxydation von Polyamiden bei Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunkts in einem sauerstoffhaltigen System. Die Verhinderung der Gelbildung von Polyamiden durch thermischen Abbau ist somit bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunkts in einem sauerstofffreien System praktisch unmöglich.

Ferner wurde vorgeschlagen, die Gelbildung von Polyamiden durch thermischen Abbau im geschmolzenen Zustand in einem sauerstofffreien System durch Zugabe gewisser Zusatzstoffe, z.B. von Pyrophosphiten, organischen Phosphinsäureamiden, Magnesiumsalzen von Mono- oder Diestern von phosphoriger Säure, von Bariumsalzen von Mono- oder Diestern von phosphoriger Säure oder Orthophosphorsäure, von Kupfersalzen von Mono- oder Diestern von Orthophosphorsäure u.dgl., zu verhindern (japanische Patentschriften 11 836/70, 35 667/70, 12 986/70, 38 351/70, 38 352/70 usw.). Die Einarbeitung dieser Zusatzstoffe hat jedoch zuweilen unerwünschte Folgen, z.B. einen Anstieg der Viskosität des Polymerisats, starkes Schäumen und ungenügende Mischbarkeit des Polymerisats mit den Zusatzstoffen. Außerdem ist bezüglich der Wirkung auf die Verhinderung der Gelbildung kein wesentlicher Unterschied gegenüber der Nichtverwendung von Zusatzstoffen festzustellen. Selbst wenn ein solcher Unterschied vorhanden ist, wird die Gelbildungszeit nur auf das 1,2- bis 1,5-fache verlängert, so daß eine ausreichende und wirksame Verhinderung der Gelbildung nicht zu erwarten ist.

Ferner wurde die Zumischung von Phosphorverbindungen und Alkalihalogeniden zu Polyamiden vorgeschlagen. Die Zumischung dieser Zusatzstoffe verbessert nur die thermische Stabilität bei starker Dehnung von Formteilen aus den Polyamiden, z.B. Fasern, jedoch ist keinerlei Wirkung in Bezug auf Verhinderung der Gelbildung des geschmolzenen Polyamids erzielbar.

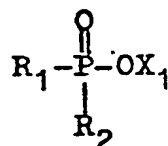
409809/1214

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen auf Basis von Polyamiden, insbesondere Polyamiden vom Diamin-Dicarbon-säuretyp mit stark verringerter Neigung zu Gelbildung. Die Erfindung stellt sich ferner die Aufgabe, die schlechte thermische Stabilität von geschmolzenen Polyamiden vom Diamin-^{Di}-Carbonsäuretyp, die in diesem Zustand selbst in einem sauerstofffreien System leicht Gele bilden, zu verbessern und hierdurch die Gelbildung zu verhindern. Die Erfindung umfaßt außerdem für die Einarbeitung in Polyamide, insbesondere vom Diamin-^{Di}-Carbonsäuretyp bestimmte Zusatzstoffe, die die Gelbildungszeit des Polymerisats im geschmolzenen Zustand gegenüber üblichen Zusatzstoffen erheblich verlängern, mit dem Polymerisat gut mischbar sind und nicht zu einem Anstieg der Viskosität oder zu Schaumbildung führen.

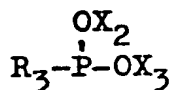
Gemäß der Erfindung werden Mischungen auf Basis von Polyamiden mit verringerter Gelbildungsneigung erhalten, wenn den Polyamiden die folgenden Zusatzstoffe zugemischt werden:

A) wenigstens eine der folgenden Phosphorverbindungen:

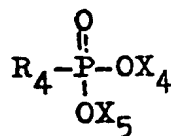
a) Phosphinsäureverbindungen der Formel



b) Phosphonigsäureverbindungen der Formel

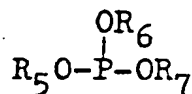


c) Phosphonsäureverbindungen der Formel



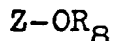
und

d) Phosphorigsäureverbindungen der Formel



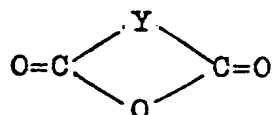
und

B) wenigstens eine Alkalimetallverbindung der Formel



gegebenenfalls zusammen mit

C) wenigstens einem cyclischen Dicarbonsäureanhydrid der Formel



und/oder seinem hydrolysierten Produkt und/oder

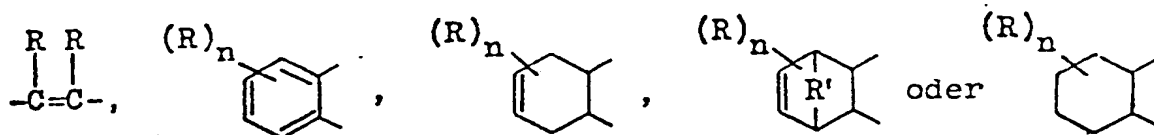
D) wenigstens einem o-Phenylendiamin und/oder seinem Derivat,

wobei die Menge der Komponente (A) 50 bis 1000 ppm (gerechnet als Phosphor), bezogen auf das Gewicht des Polyamids, die Menge der Komponente (B) 1 bis 5 Mol (gerechnet als Alkalimetall) pro Mol der Komponente (A), die Menge der Komponente (C) 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, und die Menge der Komponente (D) 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, beträgt.

In den vorstehenden Formeln sind R_1 bis R_7 jeweils Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl; R_8 steht für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{OZ}' \end{array}$, in der Z' Wasserstoff oder ein Alkali-

metall ist; X_1 bis X_5 sind jeweils Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder Alkalimetall, und Z steht für ein Alkalimetall. Einer der Reste R_1 bis R_7 und einer der Reste X_1 bis X_5 können gemeinsam einen Ring bilden. Y steht für eine Gruppe der Formel

409809/1214



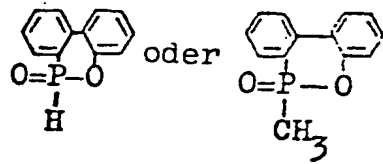
worin die Reste R gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Halogen, Nitro oder Hydroxyl stehen, während R' ein Alkylenrest und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Die Polyamide, auf die die Erfindung anwendbar ist, können zum Diamin-Dicarbonsäuretyp gehören. Als spezielle Beispiele sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyxylylenadipinsäureamid, Polyxylylensebacinsäureamid, Polyhexamethylenisophthalsäureamid, Poly-p-xylylendodecamid und Polycyclohexanbismethylen-dodecamid zu nennen. Auch die Copolymerisate und Gemische dieser Polyamide sind geeignet.

Es wird allgemein angenommen, daß die Gelbildung bei Polyamiden durch einen Mechanismus verursacht wird, bei dem die endständigen Aminogruppen des Moleküls unter Bildung eines sekundären Amins und Elimination von Ammoniak miteinander reagieren, und daß von diesem Brückenbildungspunkt des Amins die Raumnetzstruktur zwischen den Molekülen gebildet wird. Die Anwesenheit solcher sekundären Amine wurde durch Analyse von gelierten Polymerisaten bestätigt. Die Phosphorverbindung (A) in den Polyamidmischungen gemäß der Erfindung stabilisiert die endständigen Aminogruppen des Polymerisats und verhindert ihre Reaktion unter Bildung eines sekundären Amins. Durch alleinige Zumischung der Phosphorverbindung (A) kann eine gewisse hemmende Wirkung auf die Gelbildung erzielt werden, jedoch wird die Wirkung in Gegenwart der Alkalimetallverbindung (B) erheblich gesteigert.

Als Phosphorverbindungen (A) eignen sich beispielsweise Phosphinsäureverbindungen, z.B. Dimethylphosphinsäure,

Phenylmethyolphosphinsäure, Verbindungen der Formel



und ihre Hydrolysate und Kondensate, Phosphonigsäureverbindungen, z.B. Phenylphosphonigsäure, Natriumphenylphosphonit, Kaliumphenylphosphonit, Lithiumphenylphosphonit, Äthylphenylphosphonit, Hypophosphorigsäure, Natriumhypophosphit, Kaliumhypophosphit, Lithiumhypophosphit und Äthylhypophosphit, Phosphonsäureverbindungen, z.B. Phenylphosphonsäure, Äthylphosphonsäure, Natriumphenylphosphonat, Lithiumphenylphosphonat, Kaliumphenylphosphonat, Diäthylphenylphosphonat, Natriumäthylphosphonat und Kaliumäthylphosphonat, Verbindungen der phosphorigen Säure, z.B. phosphorige Säure, Mononatriumhydrogenphosphit, Dinatriumhydrogenphosphit, Triäthylphosphit, Triphenylphosphit und pyrophosphorige Säure. Vorteilhaft ist im allgemeinen die Verwendung von unterphosphoriger Säure, Natriumhypophosphit, Kaliumhypophosphit o.dgl.

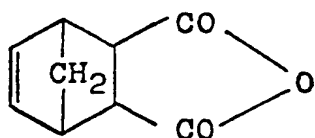
Als Alkalimetallverbindungen (B) eignen sich beispielsweise Natriumhydroxyd, Natriummethoxyd, Natriumäthoxyd, Natriumpropoxyd, Natriumbutoxyd, Kaliummethoxyd, Lithiummethoxyd und Natriumcarbonat.

Die dem Polyamid zuzumischende Menge der Komponente (A) liegt im Bereich von 50 bis 1000 ppm, zweckmäßig im Bereich von 100 bis 500 ppm, gerechnet als Phosphor und bezogen auf das Polyamid. Wenn die Menge geringer ist als 50 ppm, ist keine ausreichende hemmende Wirkung auf die Gelbildung erzielbar. Wenn die Menge größer ist als 1000 ppm, wird die hemmende Wirkung auf die Gelbildung nicht weiter gesteigert, so daß die Verwendung einer solchen großen Menge der Phosphorverbindung unwirtschaftlich ist.

Die Komponente (B) wird in einer solchen Menge verwendet, daß das Molverhältnis von Alkalimetall insgesamt zur Phosphorverbindung 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 beträgt. Bei einem Molverhältnis von weniger als 1 wird die Gelbildung des Polyamids beschleunigt, obwohl die Viskosität erhöht wird. Bei einem Molverhältnis von mehr als 5 wird die Viskosität ungenügend, und die Gelbildung wird insbesondere unter vermindertem Druck beschleunigt. Außerdem ist die Verwendung einer solchen großen Menge der Verbindung vom wirtschaftlichen Standpunkt ungünstig.

Wie bereits erwähnt, kann eine ausgezeichnete hemmende Wirkung auf die Gelbildung durch die kombinierte Verwendung der Phosphorverbindung und der Alkalimetallverbindung erreicht werden. Eine solche Wirkung kann durch zusätzliche Zumischung des cyclischen Dicarbonsäureanhydrids oder seines hydrolysierten Produkts (C) und/oder von o-Phenylendiamin oder seinem Derivat (D) in gewissen Mengen verstärkt werden. Die durch die Komponente (C) hervorgebrachte Verstärkungswirkung ist wahrscheinlich auf ihre selektive Reaktion mit den endständigen Aminogruppen und die hierdurch erfolgende Blockierung dieser Aminogruppen zurückzuführen, während die verstärkende Wirkung durch die Komponente (D) auf die Blockierung der mit dem sekundären Amin reaktionsfähigen Carboxylgruppen zurückzuführen sein kann. Es ist noch zu bemerken, daß durch die Zumischung der Komponente (D) außerdem die Färbbarkeit der Polyamide wirksam verbessert wird.

Als cyclische Dicarbonsäureanhydride (C) oder ihre hydrolysierten Produkte eignen sich beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, 4-Hydroxyphthalsäureanhydrid, 3-Nitrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, 4-Methyltetrahydro-o-phthalsäure, 4-Chlor-methyltetrahydro-o-phthalsäure, 3-Methyltetrahydro-o-phthalsäureanhydrid und die Verbindung der Formel



Von diesen Verbindungen wird Phthalsäureanhydrid besonders bevorzugt.

Als o-Phenylendiamin (D) und seine Derivate eignen sich beispielsweise N-Methyl-o-phenylendiamin, 3-Methyl-o-phenylendiamin, 4-Methyl-o-phenylendiamin, N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin und N-Phenyl-o-phenylendiamin. Verbindungen, die bei hoher Temperatur zu diesen o-Phenylverbindungen zersetzt werden, sind ebenfalls geeignet.

Die in den Polyamidmischungen gemäß der Erfindung verwendeten Mengen der Komponenten (C) und (D) betragen jeweils 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids. Wenn die Menge geringer ist als 0,01 Gew.-%, ist die hemmende Wirkung auf die Gelbildung unbefriedigend. Wenn sie höher ist als 2 Gew.-%, wird die Verarbeitbarkeit beim Spinnen verschlechtert, und eine Steigerung der hemmenden Wirkung auf die Gelbildung ist nicht mehr zu erwarten.

Den Polyamidmischungen gemäß der Erfindung können weitere Zusatzstoffe, z.B. Mattierungsmittel, Viskositätsstabilisatoren, Lichtstabilisatoren und Wärmestabilisatoren, zugesetzt werden.

Die Zumischung der vorstehend genannten wesentlichen und wahlfrei zugegebenen Zusatzstoffe kann vor oder während der Polymerisation zur Herstellung des Polyamids erfolgen. Es ist auch möglich, diese Zusatzstoffe mit dem gebildeten Polymerisat im geschmolzenen Zustand oder in Form einer Lösung zu mischen. Die Zugabe kann auf einmal oder getrennt in verschiedenen Verfahrensstufen erfolgen.

Das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wird durch den Zusatz oder durch die Zugabezeit dieser Zusatzstoffe kaum beeinflusst.

Die Polymerisation zur Herstellung der Polyamide kann in üblicher Weise in beliebigen geeigneten Polymerisationsapparaturen, z.B. kontinuierlich arbeitenden Druckpolymerisationsreaktoren, kontinuierlich bei Normaldruck arbeitenden Polymerisationsreaktoren oder in Polymerisationsautoklaven durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiele und z.Zt. bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden in den folgenden Beispielen beschrieben. In diesen Beispielen bedeutet die Lösungsviskosität die relative Viskosität, dargestellt durch das Verhältnis des Wertes der Viskosität einer Lösung des Polymerisats (1 g) in 96%iger Schwefelsäure (100 ml), bestimmt bei 25°C unter Verwendung eines Ostwald-Viskosimeters, zum Wert der Viskosität von 96%iger Schwefelsäure allein, bestimmt in der gleichen Weise. Die Gelbildungszeit ist die Zeit in Stunden, die erforderlich ist, um das Polymerisat in 98%iger bis 100%iger Ameisensäure unlöslich zu machen, wenn es auf eine bestimmte Temperatur unter strömendem Wasserdampf eines bestimmten Drucks erhitzt wird. Die Unlöslichkeit des Polymerisats in Ameisensäure wird nach der folgenden Methode bestätigt:

Das Polymerisat wird auf eine Teilchengröße von 0,84 bis 2 mm gemahlen. Das Pulver (0,1 g) wird in einen Kolben gegeben, in den 98%ige bis 100%ige Ameisensäure (20 ml) gegeben wird. Der Kolben wird 4 Stunden stehen gelassen, worauf der Zustand des Polymerisats beobachtet wird. Wenn das Polymerisat kein Gel enthält, ist es im Lösungsmittel in 4 Stunden vollständig gelöst worden. Wenn andererseits das Polymerisat ein Gel enthält, werden die Teilchen durch das Lösungsmittel nur befeuchtet und gequollen, während eine gleichmäßige Ameisensäurelösung nach 4 Stunden nicht erhalten wird. Durch die Anwesenheit dieses

409809/1214

befeuchteten und gequollenen Polymerisats wird die Gelbildung des Polymerisats bestätigt.

Beispiel 1

In einen Autoklaven werden 500 g des Salzes von m-Xylylendiamin mit Adipinsäure, 1000 g destilliertes Wasser und die in Tabelle 1 genannten Zusatzstoffe gegeben, worauf die Luft durch Stickstoff verdrängt wird. Die Temperatur wird erhöht, während Wasser so abdestilliert wird, daß der Innendruck bei 10 kg/cm^2 gehalten wird. Wenn eine Innentemperatur von 260°C erreicht ist, wird der Innendruck allmählich innerhalb von 90 Minuten auf Normaldruck gesenkt, worauf die Reaktion eine weitere Stunde bei der gleichen Temperatur und bei dem gleichen Druck fortgesetzt wird. Das gebildete Polymerisat wird mit Stickstoff, der von außerhalb des Reaktionssystems zugeführt wird, herausgedrückt, durch ein Kühlbad geführt und zerschnitzelt. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit bei 270°C unter strömendem Wasserdampf von Normaldruck werden für das in dieser Weise hergestellte Polymerisat gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 genannt.

Tabelle 1

Nr.	Zusatzstoffe		Alkali- metallver- bindung	Men- ge **	Lösungs- viskosi- tät	Gelbil- dungs- zeit Std.
	Phosphor- verbin- dung	Menge *				
1	nicht zuge- setzt	-	nicht zuge- setzt	-	2,23	18
2	Phenylphos- phonige Säure	200	nicht zuge- setzt	-	2,25	16
3	Natriumphe- nylphospho-200	200	dto.	1	2,25	24
4	dto. nit	200	Natriumhy- droxyd	2	2,23	33
5	"	200	"	4	2,20	38
6	"	500	"	2	2,25	40
7	Äthylphenyl- phosphonit	200	"	2	2,22	33
8	Natriumhypo- phosphit	200	nicht zuge- setzt	1	2,23	20
9	dto.	200	Natrium- methoxyd	2	2,27	35
10	"	200	dto.	3	2,23	41
11	Kaliumhypo- phosphit	200	Kalium- methoxyd	5	2,17	45
12	Diäthyl- phosphin- säure	200	Natrium- hydroxyd	2	2,23	34

* Gewichtsteile pro Million (ppm), gerechnet als Phosphor und bezogen auf das Polyamid.

** Molverhältnis von Gesamtalkalimetall zur Phosphorverbindung.

Die Ergebnisse in der Tabelle zeigen, daß durch Zusatz der Phosphorverbindung und der Alkalimetallverbindung ausgezeichnete Ergebnisse erhalten werden.

Beispiel 2

Die Polymerisation wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise mit 500 g des Salzes von Hexamethyldiamin mit Adipinsäure, 500 g destilliertem Wasser und den in Tabelle 2 genannten Zusätzen durchgeführt, jedoch wird die Innentemperatur auf 275°C erhöht. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit bei 290°C unter strömendem Wasserdampf und bei Normaldruck werden für das gebildete Polymerisat gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 genannt.

Tabelle 2

Nr.	Zusatzstoffe				Lösungsviskosität	Gelbildungszeit, Std.
	Phosphorverbindung	Menge	Alkalimetallverbindung	Menge		
1	nicht zuge- setzt	-	nicht zuge- setzt	-	2,70	27
2	Natrium- hypo- phosphit	200	dto.	1	2,72	30
3	dto.	200	Natrium- hydroxyd	3	2,72	50

Für die Mengenangaben gelten die Fußnoten zu Tabelle 1 in Beispiel 1.

Die Werte in der Tabelle zeigen, daß eine bemerkenswerte synergistische Wirkung auf die Verlängerung der Gelbildungszeit durch Zusatz der Phosphorverbindung und der Alkalimetallverbindung erzielbar ist.

Beispiel 3

Poly-m-xylylenadipinsäureamid wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise, jedoch unter Verwendung eines Nylon-salzes, das 1,0 Mol-% überschüssige Adipinsäure als Viskositätsstabilisator enthält, und ohne Zusatz des Gelbildungsinhibitors hergestellt. Das gebildete Polymerisat wird in geschmolzenen Zustand mit den in Tabelle 3

genannten Zusätzen gemischt, gekühlt und zerkleinert. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit des erhaltenen Polymerisats werden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 genannt.

Tabelle 3

Nr.	Zusatzstoffe				Lösungs- visko- sität	Gel- bil- dungs- zeit, Std.
	Phosphor- verbin- dung	Menge	Alkali- metall- verbin- dung	Menge		
1	nicht zuge- setzt	-	nicht zugesetzt	-	2,00	25
2	Natriumpho- nylphospho-	200	dto.	1	2,02	27
3	dto. ^{nit}	200	Natrium- äthoxyd	2	2,00	44
4	"	200	"	10	1,33	50
5	nicht zuge- setzt	-	Natrium- hydroxyd	1,29* $\times 10^{-5}$ (Mol/g)	1,92	28
6	dto.	-	Natrium- acetat	1,29* $\times 10^{-5}$ (Mol/g)	1,86	30

*Die dem Molverhältnis Na/P = 2 entsprechende Menge, vorausgesetzt, daß 200 ppm Phosphor zugesetzt werden.

Für die Mengenangaben gelten die Fußnoten von Tabelle 1.

Die Werte in der Tabelle zeigen, daß bei Zusatz des Gelbildungsinhibitors nach der Polymerisation fast die gleichen Ergebnisse wie bei Zusatz des Gelbildungsinhibitors vor der Polymerisation (Beispiel 1) erhalten werden. Es ist ferner ersichtlich, daß durch Zusatz von Natriumacetat die Lösungsviskosität des Polymerisats erniedrigt und hierdurch die Gelbildungszeit in einem gewissen Maße verlängert werden kann, daß jedoch die Wirkung geringer ist als bei Kombination der Phosphorverbindung und der Alkalimetallverbindung.

Beispiel 4

Die Polymerisation wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise unter Verwendung von 500 g des Salzes von m-Xylylendiamin mit Adipinsäure, 1000 g destilliertem Wasser und der in Tabelle 4 genannten Zusatzstoffe durchgeführt. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit bei 270°C unter strömendem Wasserdampf von Normaldruck werden für die gebildeten Polymerisate gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 genannt.

Tabelle 4

Nr.	Zusatzstoffe				Lösungs- visko- sität	Gelbil- dungs- zeit Std.
	Phosphor- verbin- dung	Menge	Alkali- metall- verbin- dung	Menge		
1	nicht zuge- setzt	-	nicht zu- gesetzt	-	2,24	17
2	Phenylphos- phonsäure	200	dto.	-	2,26	16
3	Natriumphe- nylphospho- nat	200	"	1	2,25	21
4	dto.	200	Natrium- hydroxyd	3	2,24	34
5	"	200	"	5	2,19	38
6	"	200	"	10	1,30	32
7	"	30	"	3	2,23	20
8	"	500	"	3	2,18	42
9	"	1000	"	3	2,08	45
10	Mononatrium- hydrogen- phosphit	200	"	3	2,23	34
11	dto.	200	"	5	2,19	40

Für die Mengenangaben gelten die Fußnoten von Tabelle 1.

Die Ergebnisse zeigen, daß durch Zusatz der Phosphorverbindung zusammen mit der Alkalimetallverbindung eine bemerkenswerte Wirkung erzielbar ist.

Beispiel 5

Die Polymerisation wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise unter Verwendung von 500 g des Salzes von Hexamethyldiamin mit Adipinsäure, 500 g destilliertem Wasser und den in Tabelle 5 genannten Zusatzstoffen durchgeführt, wobei jedoch die Innentemperatur auf 275°C erhöht wird. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit bei 290°C unter strömendem Wasserdampf von Normaldruck werden für die gebildeten Polymerisate gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 genannt.

Tabelle 5

Nr.	Zusatzstoffe				Lösungsviskosität	Gelbildungszeit, Std.
	Phosphorverbindung	Menge	Alkalimetallverbindung	Menge		
1	nicht zugesetzt	-	nicht zugesetzt	-	2,70	27
2	Mononatriumhydrogenphosphit	200	dto.	2	2,70	29
3	dto.	200	Natriumhydroxyd	3	2,68	48
4	nicht zugesetzt	-	dto.	1,29* x 10 ⁻⁵ (Mol/g)	2,55	31

*Die dem Molverhältnis Na/P = 2 entsprechende Menge, vorausgesetzt daß 200 ppm Phosphor zugesetzt werden.

Für die Mengenangaben gelten die Fußnoten von Tabelle 1.

Die Gelbildungszeit des Polymerisats wird mit steigendem Molekulargewicht oder steigender Lösungsviskosität unter den gleichen Bedingungen des thermischen Abbaues kürzer. Die Ergebnisse dieses Beispiels zeigen, daß eine bemerkenswerte synergistische Wirkung auf die Verlängerung der Gelbildungszeit durch die kombinierte Verwendung der Phosphorverbindung und der Alkalimetallverbindung erzielbar

ist.

Beispiel 6

Poly-m-xylylenadipinsäureamid wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise unter Verwendung eines Gemisches des Salzes von m-Xylylendiamin mit Adipinsäure und destilliertem Wasser in Abwesenheit von Zusatzstoffen hergestellt. Das erhaltene Polymerisat wird geschmolzen und mit den in Tabelle 6 genannten Zusatzstoffen geknetet. Das Produkt wird gekühlt und zerkleinert. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit bei 270°C unter strömendem Wasserdampf von Normaldruck werden für die erhaltenen Polymerisate gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 genannt.

Tabelle 6

Nr.	Zusatzstoffe				Lösungsviskosität	Gelbildungszeit, Std.
	Phosphorverbindung	Menge	Alkalimetallverbindung	Menge		
1	nicht zugesetzt	-	nicht zugesetzt	-	2,24	17
2	Natriumphenylphosphonat	200	dto.	1	2,25	20
3	dto.	200	Natriumäthoxyd	3	2,23	36
4	nicht zugesetzt	-	Natriumacetat	1,29* $\times 10^{-5}$ (Mol/g)	2,02	22

*Dem Molverhältnis Na/P = 2 entsprechende Menge, vorausgesetzt, daß 200 ppm Phosphor zugesetzt werden.

Für die Mengenangaben gelten die Fußnoten von Tabelle 1.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit den gemäß Beispiel 4 erhaltenen Ergebnissen zeigt, daß durch Zusatz des Gelbildungsinhibitors nach der Polymerisation fast die gleiche Wirkung wie bei Zusatz des Gelbildungsinhibitors vor der Polymerisation erzielt wird. Durch Zusatz von Natriumacetat kann die Lösungsviskosität des Polymeri-

sats erniedrigt und hierdurch die Gelbildungszeit in einem gewissen Maße verlängert werden, jedoch ist die Wirkung geringer als bei Kombination der Phosphorverbindung mit der Alkalimetallverbindung.

Beispiel 7

Poly-m-xylylenadipinsäureamid wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt, wobei als Gelbildungsinhibitor Natriumphenylphosphonit in einer Menge von 200 ppm, gerechnet als Phosphor und bezogen auf das Polyamid, und Natriumhydroxyd in einer solchen Menge verwendet werden, daß das Molverhältnis von Gesamtalkalimetall zu Phosphor 2 beträgt. Zum Vergleich wird eine Polymerisation ohne Zusatz des Gelbildungsinhibitors durchgeführt. Die beiden erhaltenen Polymerisate haben eine Lösungsviskosität von 2,25.

Die Polymerisate werden durch Schmelzspinnen unter den folgenden Bedingungen zu Fäden gesponnen: Spinntemperatur 260°C; Durchmesser der Düse 0,3 mm; Zahl der Düsenbohrungen 20; Durchsatz 12,3 g/Min.; Abzugsgeschwindigkeit 910 m/Min. Das Produkt wird dann bei einem Streckverhältnis von 3,1 mit einer Geschwindigkeit von 640 m/Minute verstreckt, wobei ein helles, gut aussehendes Garn von 40 d/20 f erhalten wird. Beim Spinnen des Polymerisats, das keinen Gelbildungsinhibitor enthält, reißt das Garn häufig an der Düse nach kontinuierlichem Spinnen für etwa 2 Tage, wobei der Rückdruck an der Düse schnell steigt, so daß das Spinnen unmöglich wird. Dagegen wird das den Gelbildungsinhibitor enthaltende Polymerisat glatt gesponnen und verstreckt. Nach ununterbrochenem Spinnen für etwa 1 Woche treten kaum Garnbrüche an der Düse auf, und ein Anstieg des Rückdrucks in der Düse wird nicht festgestellt. Die Zahl der Knoten pro Million Meter des verstreckten Garns wird nach der Schlitzmethode (slit method) bestimmt. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 7 genannt.

Tabelle 7

Spinndauer, Stunden	Zahl der Knoten pro Million Meter verstrecktes Garn	
	<u>Gelbildungsinhibitor</u>	
	<u>zugesetzt</u>	<u>nicht zugesetzt</u>
12	4	3
24	3	12
36	7	178
48	4	-
72	8	-
96	10	-
144	7	-

Beispiel 8

Die Polymerisation wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise unter Verwendung von 500 g des Salzes von m-Xylylendiamin mit Adipinsäure, 1000 g destilliertem Wasser und der in Tabelle 8 genannten Zusatzstoffe durchgeführt. Das Produkt wird mit Stickstoff, der von außerhalb des Reaktionssystems eingeführt wird, herausgepreßt, durch ein Kühlbad geleitet und zerschnitzelt. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit bei 270°C unter strömendem Wasserdampf von Normaldruck werden für die hergestellten Polymerisate gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 genannt. Sie zeigen, daß im Vergleich zu anderen Polymerisaten mit der gleichen Lösungsviskosität die Gelbildung bei den Polymerisaten, die die Phosphorverbindung, die Alkalimetallverbindung und die Komponente (C) enthalten, in bemerkenswertem Maße unterdrückt wird.

Tabelle 8

Nr.	Zusatzstoffe					Polymerisationsbedingungen	Lösungsviskosität	Gelbildungszeit Std.
	Komponente (C)	Menge (g)	Phosphorverbindung	Menge (g)	Alkalimetallverbindung			
1	nicht zugesetzt	-	nicht zugesetzt	-	nicht zugesetzt	Normaldruck	2,23	18
2	dto.	-	Phenylphosphonige Säure	200	dto.	dto.	2,25	16
3	"	-	dto.	200	Natriumhydroxyd	"	2,23	38
4	"	-	Natriumhypophosphit	200	"	"	2,24	37
5	"	-	Phenylphosphonsäure	200	"	"	2,23	38
6	"	-	Phosphorige Säure	200	Lithiumhydroxyd	"	2,23	38
7	Phthalsäureanhydrid	0,45	nicht zugesetzt	-	nicht zugesetzt	verminderter Druck	2,23	40
8	Capronsäure	0,40	dto.	-	dto.	dto.	2,23	20
9	Adipinsäure	0,28	"	-	"	"	2,23	11
10	Tetrahydrophthalsäureanhydrid	0,52	"	-	"	"	2,24	37
11	1,2-Cyclohexandicarbonensäureanhydrid	0,38	"	-	"	"	2,23	37
12	Phthalsäureanhydrid	0,45	Phenylphosphonige Säure	200	Natriumhydroxyd	"	2,23	90

Tabelle 8 (Forts.)

Nr.	Zusatzstoffe				Menge	Alkalimetall- verbindung	Menge	Polymerisa- tions- bedingungen	Lösungs- viskosi- tät	Gel- bil- dungs- zeit Std.
	Komponente (C)	Menge	Phosphor- verbindung	Phenylphos- phonige Säure						
13	Capronsäure	0,40		Phenylphos- phonige Säure	200	Natrium- hydroxyd	2	Verminderter Druck	2,22	43
14	Adipinsäure	0,28		dto.	200	dto.	2	dto.	2,22	25
15	Tetrahydro- phthalsäure- anhydrid	0,52		"	200	"	2	"	2,23	84
16	Phthalsäure	0,51		"	200	Natrium- methoxyd	2	"	2,23	92
17	Maleinsäure- anhydrid	0,30		"	200	dto.	2	"	2,24	80
18	Phthalsäure	0,51		"	200	Lithium- hydroxyd	2	"	2,23	90
19	"	0,51		Natriumhydro- genphosphit	200	Natrium- hydroxyd	2	"	2,23	90
20	Phthalsäure	0,51		Phosphorige Säure	200	dto.	8	"	1,53	44
21	"	0,51		dto.	500	"	2	"	2,18	98
22	"	2,00		"	200	"	2	"	1,45	130
23	"	0,51		Natrium- dimethyl- phosphinat	200	"	2	"	2,19	110

*) In Gew.-%, bezogen auf Polyamid

**) Für die Mengenangaben gelten die Fußnoten in Tabelle 1.

Bei den Versuchen 7 bis 23 wird die Polymerisation unter vermindertem Druck durchgeführt, indem der Druck innerhalb von 30 Minuten von Normaldruck auf 100 mm Hg gesenkt und 30 Minuten bei dem gleichen Wert gehalten wird. Die Gelbildungszeit wird unter strömendem Wasserdampf bei 100 mm Hg vorgenommen.

Beispiel 9

Die Polymerisation wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise unter Verwendung von 500 g des Salzes von Hexamethyldiamin mit Adipinsäure, 500 g destilliertem Wasser und der in Tabelle 9 genannten Zusatzstoffe durchgeführt, wobei jedoch die Temperatur bis 275°C erhöht wird. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit bei 290°C unter strömendem Wasserdampf von Normaldruck werden für die gebildeten Polymerisate gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 genannt.

T a b e l l e 9

Nr.	Z u s a t z s t o f f e				Alkalimetall- verbindung	Menge	Polymerisa- tions- bedingungen	Lösungs- viskosi- tät	Gel- bil- dungs- zeit Std.
	Komponente (C)	Menge	Phosphor- verbindung	Menge					
1	nicht zugesetzt	-	nicht zuges.	-	nicht zuges.	-	Normaldruck	2,70	27
2	dto.	-	Hypophospho- rige Säure	200	Lithium- hydroxyd	3	"	2,72	50
3	dto.	-	Phosphorige	200	dto.	3	"	2,72	49
4	Phthalsäure- anhydrid	0,45	nicht Säure zugesetzt	-	nicht zugesetzt	-	verminder- ter Druck	2,70	48
5	1,2-Cyclo- hexan-dicar- bonsäurean- hydrid	0,38	dto.	-	dto.	-	dto.	2,70	45
6	dto.	0,38	Phenylphos- phonige Säure	200	Kaliumhy- droxyd	2	"	2,71	120
7	dto.	0,38	Phenylphosphor- säure	200	dto.	2	"	2,72	120
8	Phthalsäure	0,51	Natriumhypoc- phosphit	200	Natriumhy- droxyd	2	"	2,72	124
9	dto.	0,51	Kaliumhydro- genphosphit	200	Kaliummeth- oxyd	2	"	2,72	125
10	Phthalsäure- anhydrid	0,45	Phosphorige Säure	200	nicht zu- gesetzt	-	"	2,88	37
11	dto.	0,45	Phenylphos- phonige Säure	50	Natrium- hydroxyd	2	"	2,70	53

409809/1214

- 22 -

2341895

Für die Mengenangaben in der Tabelle gelten die Feststellungen in Beispiel 8.

Bei den Versuchen 4 bis 11 wird die Polymerisation unter vermindertem Druck wie in Beispiel 8 durchgeführt, und die Gelbildungszeit wird unter strömendem Wasserdampf von 100 mm Hg bestimmt.

Beispiel 10

Die Polymerisation wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise unter Verwendung von 500 g des Salzes von m-Xylylendiamin mit Adipinsäure, 1000 g destilliertem Wasser und der in Tabelle 10 genannten Zusatzstoffe durchgeführt. Die Lösungsviskosität und die Gelbildungszeit bei 270°C unter strömendem Wasserdampf von Normaldruck werden für die gebildeten Polymerisate gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 genannt.

Die Ergebnisse zeigen, daß im Vergleich zu anderen Polymerisaten mit der gleichen Lösungsviskosität bei den Polymerisaten, die eine Phosphorverbindung, eine Alkalimetallverbindung und o-Phenylendiamin enthalten, die Gelbildung in bemerkenswertem Maße unterdrückt werden kann.

Tabelle 10

Nr.	Zusatzstoffe					Polymerisationsbedingungen	Lösungsviskosität	Gelbildungszeit Std.
	Komponente (C)	Menge	Phosphorverbindung	Menge	Alkalimetallverbindung			
1	nicht zugesetzt	-	nicht zugesetzt	-	nicht zugesetzt	Normaldruck	2,23	18
2	"	-	Phenylphosphonige Säure	200	dto.	"	2,25	16
3	"	-	dto.	200	Natriumhydroxyd	"	2,23	38
4	"	-	Natriumhypophosphit	200	dto.	"	2,24	37
5	"	-	Phenylphosphonsäure	200	"	"	2,23	38
6	"	-	Phosphorige Säure	200	"	"	2,23	38
7	o-Phenylendiamin	0,45	nicht zugesetzt	-	nicht zugesetzt	verminderter Druck	2,24	37
8	m-Xylylendiamin	0,39	dto.	-	dto.	dto.	2,23	15
9	2-Äthylhexylamin	0,32	"	-	"	"	2,23	23
10	o-Phenylendiamin	0,45	Phenylphosphonige Säure	200	Natriumhydroxyd	"	2,23	82
11	3-Methyl-o-phenylendiamin	0,51	dto.	200	"	"	2,25	85

T a b e l l e 10 (Forts.)

Nr.	Z u s a t z s t o f f e					Polymerisa- tions- bedingungen	Lösungs- viskosi- tät	Gel- bil- dungs- zeit Std.
	Komponente (C)	Menge	Phosphor- verbindung	Menge	Alkalimetall- verbindung			
12	2-Äthylhexyl- amin	0,32	Phenylphos- phonige Säure	200	Natriumhy- droxyd	Verminderter Druck	2,22	43
13	o-Phenylen- diamin	0,45	dto.	200	Lithium- hydroxyd	dto.	2,24	79
14	dto.	0,45	Hypophospho- rige Säure	200	Natrium- methoxyd	"	2,23	88
15	"	0,45	Phosphorige Säure	200	dto.	"	2,23	85
16	"	2,00	Natriumhypo- phosphit	200	Natriumhydro- xyd	"	1,41	123
17	"	0,45	dto.	200	"	"	1,55	50
18	"	0,45	"	500	"	"	2,16	100
19	"	0,45	"	30	"	"	2,23	40
20	"	0,45	"	200	Nicht zu- gesetzt	"	2,27	35
21	"	0,45	Phenylphos- phinsäure	200	Natrium- hydroxyd	"	2,22	105

Für die Mengenangaben gelten die Feststellungen in Beispiel 8.

Bei den Versuchen 7 bis 21 wird die Polymerisation unter vermindertem Druck auf die in Beispiel 8 beschriebene Weise durchgeführt. Die Gelbildungszeit wird unter strömendem Wasserstoff von 100 mm Hg bestimmt.

Beispiel 11

500 g des Salzes von Hexamethyldiamin mit Adipinsäure, 1,94 g o-Phenylendiamin, 0,30 g Natriumhypophosphitmonohydrat, 0,22 g Natriumhydroxyd und 500 g destilliertes Wasser werden in einen Autoklaven gegeben. Die Polymerisation wird bei 275°C unter vermindertem Druck durchgeführt. Zum Vergleich wird eine Polymerisation unter Normaldruck in Abwesenheit des Gelbildungsinhibitors durchgeführt. Das Polymerisat aus dem ersten Versuch hat eine Gelbildungszeit von 68 Stunden bei 270°C und eine Lösungsviskosität von 2,68. Das Polymerisat des zweiten Versuchs hat eine Gelbildungszeit von 27 Stunden bei 270°C und eine Lösungsviskosität von 2,70.

Die Polymerisate werden durch Schmelzspinnen verarbeitet. Das erhaltene Garn wird mit dem Säurefarbstoff "Suminol level rubinol 3GP" (hergestellt von der Anmelderin) gefärbt. Der K/S-Wert beträgt bei dem Garn aus dem Polymerisat gemäß der Erfindung 5,8 und bei dem Garn aus dem Vergleichspolymerisat 3,2. Das Garn aus dem Polymerisat gemäß der Erfindung wird somit satter und reiner gefärbt.

Beispiel 12

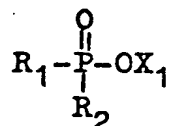
Poly-m-xylylenadipinsäureamid wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt, wobei als Gelbildungsinhibitor Phthalsäure^{anhydrid} in einer Menge von 0,45 Gew.-%, bezogen auf Polyamid, Phenylphosphonigsäure in einer Menge von 200 ppm, gerechnet als Phosphor und bezogen auf das Gewicht des Polyamids, und Natriumhydroxyd in einer solchen Menge verwendet werden, daß das Molverhältnis von Gesamtalkalimetall zu Phosphor 2 beträgt. Zum Vergleich wird eine Polymerisation ohne Zusatz des

Gelbildungsinhibitors durchgeführt. Die beiden erhaltenen Polymerisate haben eine Lösungsviskosität von 2,23.

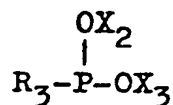
Die Polymerisate werden durch Schmelzspinnen unter den folgenden Bedingungen verarbeitet: Spinntemperatur 260°C ; Düsendurchmesser 0,3 mm; Zahl der Düsenbohrungen 20; Durchsatz 12,3 g/Minute; Abzugsgeschwindigkeit 910 m/Min. Das Produkt wird bei einem Reckverhältnis von 3,1 mit einer Geschwindigkeit von 640 m/Minute verstreckt, wobei ein glänzendes, gut aussehendes Garn von 40 d/20 f erhalten wird. Beim Spinnen des Polymerisats, das keinen Gelbildungsinhibitor enthält, treten nach 2-tägigem ununterbrochenem Spinnen häufig Garnbrüche an der Düse auf. Der Rückdruck an der Düse steigt so schnell, daß die Düse ausgewechselt und die Spinnmaschine innen gereinigt werden muß. Dagegen läßt sich das Polymerisat, das den Gelbildungsinhibitor enthält, glatt verspinnen und verstrecken, und nach ungefähr 10-tägigem kontinuierlichem Spinnen treten kaum Garnbrüche an der Düse auf. Ebenso wird kein Anstieg des Rückdrucks an der Düse festgestellt. Die Zahl der Knoten pro Million Meter des verstreckten Garns aus dem Polymerisat, das den Gelbildungsinhibitor enthält, ist viel geringer als bei dem aus dem Vergleichspolymerisat hergestellten Garn, bestimmt nach der Schlitzmethode.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Mischungen auf Basis von Polyamiden, enthaltend ein Polyamid und
A) wenigstens eine der folgenden Phosphorverbindungen:
a) Phosphinsäureverbindungen der Formel



- b) Phosphonigsäureverbindungen der Formel



- c) Phosphonsäureverbindungen der Formel



- d) Phosphorigsäureverbindungen der Formel



- B) wenigstens eine Alkalimetallverbindung der Formel



wobei die Menge der Komponente (A) 50 bis 1000 ppm (gerechnet als Phosphor), bezogen auf das Gewicht des Polyamids, und die Menge der Komponente (B) 1 bis 5 Mol (gerechnet als Alkalimetall) pro Mol der Komponente (A) beträgt, und in den Formeln R_1 bis R_7 Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl sind, R_8 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} - \text{OZ}' \end{array}$ (worin Z' Wasserstoff

oder ein Alkalimetall ist) steht, X_1 bis X_5 jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder Alkalimetall stehen, Z ein Alkalimetall ist und einer der

409809/1214

dessen Derivat in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, enthalten.

- 6) Mischungen auf Polyamidbasis nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente (C) in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyamids, enthalten.

409809/1214